

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): MATSUO, Shinji et al.

Application No.:

Group:

Filed: February 1, 2002

Examiner:

For: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT MATERIAL AND DEVICE MADE THEREFROM

LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

February 1, 2002
1752-0154P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	32835/2001	02/08/01

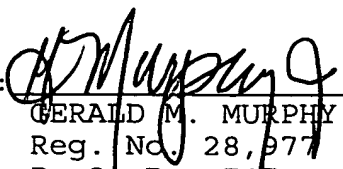
A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By:


GERALD M. MURPHY, JR.

Reg. No. 28,977

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/sll

201020-020900F

MATSHO, Shinji et al.

February 1, 2002

BSKB, LLP

(703) 205-8000

1752-0154P

1 of 1

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-032835

出 願 人

Applicant(s):

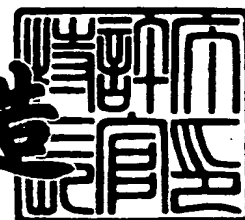
新日鐵化学株式会社
東北パイオニア株式会社
パイオニア株式会社



2001年11月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3102270

【書類名】	特許願
【整理番号】	SP123SA
【提出日】	平成13年 2月 8日
【あて先】	特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】	H05B 33/14 C09K 11/06
【発明者】	
【住所又は居所】	福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日 鐵化学株式会社総合研究所内
【氏名】	松尾 真嗣
【発明者】	
【住所又は居所】	福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日 鐵化学株式会社総合研究所内
【氏名】	石井 和男
【発明者】	
【住所又は居所】	福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日 鐵化学株式会社総合研究所内
【氏名】	宮崎 浩
【発明者】	
【住所又は居所】	山形県米沢市八幡原4 丁目3 1 4 6 番地7 東北パイオ ニア株式会社米沢工場内
【氏名】	結城 敏尚
【発明者】	
【住所又は居所】	山形県米沢市八幡原4 丁目3 1 4 6 番地7 東北パイオ ニア株式会社米沢工場内
【氏名】	仲田 仁
【発明者】	
【住所又は居所】	山形県米沢市八幡原4 丁目3 1 4 6 番地7 東北パイオ ニア株式会社米沢工場内

【氏名】 村山 竜史

【発明者】

【住所又は居所】 山形県米沢市八幡原4丁目3146番地7 東北パイオ
ニア株式会社米沢工場内

【氏名】 澤田 恭彦

【発明者】

【住所又は居所】 山形県米沢市八幡原4丁目3146番地7 東北パイオ
ニア株式会社米沢工場内

【氏名】 内城 強

【発明者】

【住所又は居所】 山形県米沢市八幡原4丁目3146番地7 東北パイオ
ニア株式会社米沢工場内

【氏名】 福田 善教

【特許出願人】

【識別番号】 000006644

【氏名又は名称】 新日鐵化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000221926

【氏名又は名称】 東北パイオニア株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005016

【氏名又は名称】 パイオニア株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082739

【弁理士】

【氏名又は名称】 成瀬 勝夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100087343

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 智廣

【選任した代理人】

【識別番号】 100088203

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐野 英一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9720598

【包括委任状番号】 9712315

【プルーフの要否】 要

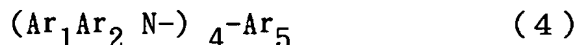
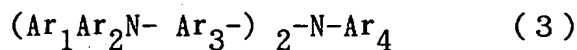
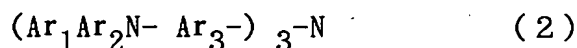
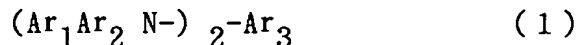
【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機EL材料及びそれを用いた有機EL素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリアリールアミンを形成する窒素原子を2～4個有する第三級アリールアミン化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス材料において、不純物として、該第三級アリールアミン化合物よりトリアリールアミンを形成する窒素原子が1つ少ない化合物 (A) 又はジアリールアミノ基を形成する窒素原子が1つ多い化合物 (B) を含む粗第三級アリールアミン化合物を精製して得られ、且つ、その含有量が、化合物 (A) が1 wt% 以下又は化合物 (B) が2 wt% 以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項2】 第三級アリールアミン化合物が、下記式 (1) ～ (4)



(但し、式 (1) ～ (4) において、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_4 は独立に1価のアリール基、 Ar_3 は独立に2価のアリール基、 Ar_5 は4価のアリール基を示す) で表される化合物から選択されるものである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項3】 第三級アリールアミン化合物が、下記式 (5)



(但し、 A_1 及び A_2 は独立にジアリールアミノ基、 G は2価のアリール基を示す) で表される化合物である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項4】 第三級アリールアミン化合物がN,N'-ジ- (ナフタレン-1-イル) -N,N'-ジフェニル-ベンジジンである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層又は発光層に存

在させることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 有機エレクトロルミネッセンス素子寿命試験において、初期発光輝度が 1 0 % 減衰する運転時間が 1 0 0 時間を越えることを特徴とする請求項 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 芳香族環に置換したハロ原子を 1 個以上有するハロアリアル化合物と、アリアルアミン化合物とを触媒の存在下で反応させて得られる第三級アリアルアミン化合物を昇華精製又は蒸留精製して、化合物 (A) が 1 wt% 以下又は化合物 (B) が 2 wt% 以下の第三級アリアルアミン化合物とすることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規フラットパネルディスプレイとして重要性を増しつつある有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子ともいう）の構成材料となる 3 級アリアルジアミン系の有機エレクトロルミネッセンス素子材料（以下、有機 EL 材料ともいう）及びそれを利用した素子に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス素子は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子として注目されている。この EL 素子には、無機化合物を用いた無機 EL 素子と有機化合物を用いた有機 EL 素子とがあり、このうち有機 EL 素子は、印加電圧を大幅に低くすることができること等の利点から次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的になされている。

【 0 0 0 3 】

有機 EL 素子は、発光層を含む有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する一対の電極から構成され、具体的には陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔輸送層や電子輸送層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入層／正孔

輸送層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極などの構成のものが知られている。この正孔輸送層は、正孔注入層から注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。

そして、この正孔輸送層を発光層と正孔注入層間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに発光層に陽極又は電子輸送層より注入された電子は、正孔輸送層が電子を輸送しないので、正孔輸送層と発光層との界面に蓄積され、発光効率が上昇することが知られている。

【0004】

有機EL素子中の正孔輸送層は一般に10～200nmと非常に薄いため、上記のように素子に全体にかかる電界強度は小さいものの、単位厚さあたりに加えられる電界強度は非常に大きい。

また、発光や通電による発熱（ジュール熱）もあり、したがって正孔輸送層は電氣的、熱的に過酷な使用環境にあり、素子の駆動時間と伴に分子の凝集や結晶化等の発光の阻害や素子破壊といった素子の劣化をもたらす現象が進行する。

更に、上記のような薄膜状態での正孔輸送層の変化は、隣接する正孔注入層や発光層との界面の密着性をも悪化させ、剥離による電氣的接触がとれなくなる劣化も起こり得ると考えられる。

【0005】

EL素子に用いられる有機化合物層の材料としては、例えばコダック社C.W.Tang、S.A.VanSlykeらによりAppl.Phys.Lett.,51(1987)913頁に発表された銅フタロシアニン(CuPC;正孔注入材料)、N,N'-ジ-(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-ベンジジン(TPD;正孔輸送材料)、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq3;発光、電子輸送材料)が代表的な材料として知られている。

【0006】

一方、素子寿命に最も大きな影響を与えるといわれる正孔輸送材料については、有機感光体電荷輸送材料として開発されてきた第三級アリアルアミン化合物の使用が検討され、種々の第三級アリアルアミン化合物が提案されている。すなわ

ち、特開平1-142657号公報には第三級アリールアミン化合物であるTPDが提案されている。そして、特開平5-234681号公報では、トリアリールアミンを構成する窒素原子を少なくとも2つ有する種々の第三級アリールアミン化合物が正孔輸送材料として有効であることが記載されている。また、豊田中央研究所R&Dレビュー第33巻第2号第3~22頁には、TPD、m-MTDATA、 α -NPB、HTM-1、スピロ-TPD等の各種トリフェニルアミン誘導体が正孔輸送材料として優れることが記載され、トリアリールアミンを構成する窒素原子を2~4個有する化合物が例示されている。

【0007】

第三級アリールアミン化合物の製造方法については、上記刊行物には記載されていないが、公知の反応として、アリールアミン化合物とハロアリール化合物とを、炭酸カリウムのようなアルカリと、銅粉又はハロゲン化銅の存在下に、溶媒中、150℃以上の高温で反応させる方法がある。例えば、特開平9-194441号公報では、N,N'-ジ-1-ナフチル-4,4'-ベンジジンを出発原料とし、これを無水炭酸カリウムと銅粉の存在下、溶媒中で各種のモノヨードアリール化合物と反応させて、トリアリールジアミン誘導体を得ている。アリールアミン化合物とハロアリール化合物の種類やモル比を変化させることにより、トリアリールアミンを構成する窒素原子を2~4個有する化合物が任意に合成できる。かかる反応は高温で行われるため、各種の不純物が副生するため、カラムクロマトグラフ分離等により精製されて使用される。

【0008】

ところが、これら第三級アリールアミン化合物の正孔輸送材料の開発に関して、ガラス転移点などの物理特性についての報告は多くなされているものの、上記Alq3のような不純物等の品質上の問題についての報告は全くなされておらず、信頼性高く実用素子を製造するうえで不可欠な材料の管理指標が存在しないことが大きな問題となることが予想された。例えば、前記特開平5-234681号公報には第三級アリールアミン化合物であるNPBを正孔輸送層に用いた場合、比較例に比して輝度の低下が抑制されるとされ、100時間、200時間での輝度減衰率がそれぞれ12%、19%であることが示されているが、このとき用いら

れた材料における品質上具備すべき要点についての記載は一切示されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、有機EL素子として優れた機能を発現せしめる正孔輸送材、特に経時的発光強度の劣化が少なく、且つ信頼性にも優れた、実用レベルに耐え得る高品質の第三級アリールアミン化合物からなる有機EL材料及びこれを使用したEL素子を提供することにある。

【0010】

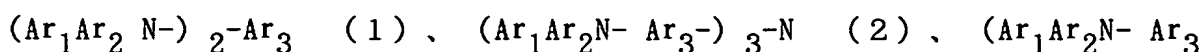
【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、特開平5-234681号公報等に記載されている第三級アリールアミン化合物化合物の品質を改良することを通して、発光特性と信頼性のいずれにも優れており、実用レベルに耐え得る正孔輸送材料の開発について鋭意検討した結果、発光強度、耐久性及び信頼性を低下させる原因が通常の方法により調製された第三級アリールアミン化合物に特徴的に含まれる不純物であることを見出し、これらの不純物含有量を減じるための精製方法をも検討し、これらの不純物が一定量以下の範囲において含有量の減少と共に、これを用いた有機EL素子の耐久性が劇的に改善されることを見出した。そして、これらの微量不純物量を一定量以下に制御することにより、優れた耐久性を有する有機EL素子を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

本発明は、トリアリールアミンを形成する窒素原子を2～4個有する第三級アリールアミン化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス材料において、不純物として、該第三級アリールアミン化合物よりトリアリールアミンを形成する窒素原子が1つ少ない化合物 (A) 又はトリアリールアミンを形成する窒素原子が1つ多い化合物 (B) を含む粗第三級アリールアミン化合物を精製して得られ、且つ、その含有量が、化合物 (A) が1 wt% 以下又は化合物 (B) が2 wt% 以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

また、本発明は、前記第三級アリールアミン化合物が、次式、



-) $2-N-Ar_4$ (3)、 $(Ar_1Ar_2N-)_4-Ar_5$ (4)

(但し、式(1)～(4)において、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_4 は独立に1価のアリール基、 Ar_3 は独立に2価のアリール基、 Ar_5 は4価のアリール基を示す)で表される化合物から選択されるものである有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

更に、本発明は、前記第三級アリールアミン化合物が、次式

、 Ar_1-G-A_2 (5)

(但し、 A_1 及び A_2 は独立にジアリールアミノ基、 G は2価のアリール基を示す)で表される化合物である有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

また、本発明は、前記第三級アリールアミン化合物がN,N'-ジ- (ナフタレン-1-イル) -N,N'-ジフェニル-ベンジジン (以下、NPBという) である有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

【0012】

また、本発明は、前記の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層又は発光層に存在させることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

更に、本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子寿命試験において、初期発光輝度が10%減衰する運転時間が100時間を越えることを特徴とする前記の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0013】

また、本発明は、芳香族環に置換したハロ原子を1個以上有するハロアリール化合物と、アリールアミン化合物とを触媒の存在下で反応させて得られる粗第三級アリールアミン化合物を昇華精製又は蒸留精製して、化合物(A)が1wt%以下又は化合物(B)が2wt%以下の第三級アリールアミン化合物とすることを特徴とする前記の有機エレクトロルミネッセンス材料の製造方法である。

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明でいう第三級アリールアミン化合物は、窒素原子が3個の芳香族環と直接結合して形成するトリアリールアミン窒素を2～4個有する化合物であり、ハ

テロ環構成窒素原子以外はその他の窒素原子を含まない。また、芳香族環は、単環、縮合又は非縮合多環、ヘテロ芳香族を含み、有機EL材料としての特性を有する範囲において置換基を有し得る。化合物(A)は、有機EL材料となる第三級アリールアミン化合物より、トリアリールアミン窒素が一つ少ない化合物であり、前記と同様、ヘテロ環構成窒素原子以外はその他の窒素原子を含まない。すなわち、ジアリールアミンが芳香族環から一つとれた構造を有する。化合物(B)は、有機EL材料となる第三級アリールアミン化合物より、トリアリールアミン窒素が一つ多い化合物であり、前記と同様、ヘテロ環構成窒素原子以外はその他の窒素原子を含まない。すなわち、ジアリールアミンが芳香族環に一つ余計に付加した構造を有する。

本発明でいう粗第三級アリールアミン化合物は、化合物(A)及び化合物(B)のどちらか一方又は両方が一定量以上含むものを言い、製造工程から得られた物のみならず、これを予備的に精製したものを含み得る。

本発明で使用する第三級アリールアミン化合物中の、化合物(A)及び化合物(B)は、その使用の態様によってはどちらか一方が一定量以下の含有量であればよいが、両者とも一定量以下であれば、使用の態様に係らず良好な効果を奏するため、使用価値が高い。

また、第三級アリールアミン化合物は、有機EL材料としての特性を有する他、比較的高いTg、例えば50℃以上、を有することが必要であり、また、蒸着積層するため分解温度以下で一定以上の蒸気圧を有することが必要である。

【0015】

従来、EL素子の発光強度及び耐久性における問題が、正孔輸送材料の品質が充分ではないことに由来するであろうという推測はあったものの、その正孔輸送材料中にどのような不純物が、どの程度含まれているのか、その不純物とEL素子の特性との因果関係等を解明しようとする試みはなされておらず、ましてや、正孔輸送材に含まれる特定の不純物が特定の波長を発光する発光材に特異的に劣化をもたらす等という発想は全くなかった。更に、これらの正孔輸送材料を発光材料に転用した場合に、これら不純物が発光に対してどのような影響を及ぼすかについて検討はされていなかった。従って、当然上記問題を品質面の改良により

解決する手段も示されておらず、そのため、従来の第三級アリールアミン化合物においては、現在までの製品が品質上の限界があり、それが材料自身のEL素子の長寿命化における限界であろうと考えられてきた。

【0016】

文献等で一般的に使用されているウルマン (Ullmann) 反応法等によって調製した第三級アリールアミン化合物に含まれる不純物を分析したところ、反応条件により多少変化するものの、反応後の粗生成物中には化合物(A)が約5%以上、化合物(B)が約5%以上含まれていることが判った。一般に、第三級アリールアミン化合物の合成に使用されるウルマン反応は、高温(200℃程度)の反応条件を必要とすることから難溶性のタール状物質を初めとした種々の副生成物が生じることが知られている。従って、この様な方法で製造された3級アリールジアミンには必然的に種々の副生成物を多量に含むことになり、上述の化合物(A)、(B)は反応副成物であることが推察された。

【0017】

もう一つの可能性としては、化合物(A)、(B)が反応機構上、出発原料中に含まれるであろう不純物由来であることも考えられたが、使用した出発原料の分析を行った結果、化合物(A)、(B)の由来となる1置換又は3置換の不純物は痕跡量も見出すことはできなかったことから、原料由来ではないことが確認された。更に、反応時間や反応温度を変化させることにより上記不純物量が増減すること等からも、これらの不純物は反応系中で生成した第三級アリールアミン化合物又はその中間体から副生するものであることが支持された。

【0018】

更に、第三級アリールアミン化合物の合成法については、最近トリアルキルホスフィン類とパラジウム化合物を触媒として用い、温和な反応条件による合成方法(特開平10-139742号公報)も報告されているが、この方法においても、化合物(A)が約3%、化合物(B)が約10%程度生成することが確認された。

【0019】

これら副生成物の反応時での生成を抑制することは困難であるとしても、一旦反応で生成した副生成物を反応後除去する手段も考えられる。一般的には、シリ

カゲルカラムクロマトグラフィー等を用いた吸着分離により除去するが、化合物(A)、(B)のような構造を有する不純物は目的とする第三級アリールアミン化合物に構造が類似しているため、このような方法で完全に除去することは極めて困難である。

【 0 0 2 0 】

また、別の手段として、「分子蒸留」や「昇華精製」に用いられる装置を用いて除去することも考えられる。「実験化学講座」(丸善)「基本操作1」中には、ガラス製の精製装置が紹介されているが、目的精製物原料に沸点が近い不純物が含有される場合、捕集部の精密な温度制御が行われていないため、目的精製物だけでなく、化合物(A)、(B)のような目的精製物に沸点が近い不純物も同時に凝縮捕集されてしまい、十分な純化が行われない。

【 0 0 2 1 】

上述の様に、通常の方法で反応して得られた粗第三級アリールアミン化合物は、上記化合物(A)及び(B)の含有量が高く、それを更に通常の方法で精製しても、これらの不純物含有量を減じるための有効な手段とはならない。加えて、不純物の化合物(A)、(B)の含有量が一定量以下ならないと、これを用いた有機EL素子の耐久性が改善されないため、従来の方法で粗第三級アリールアミン化合物を純化しても、化合物(A)、(B)の含有量は、有機EL素子の耐久性を向上させる程には減じることができなかった。従って、従来の第三級アリールアミン化合物には必然的に品質上の限界があり、それが材料自身のEL素子の長寿命化における限界であろうと考えられていた。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

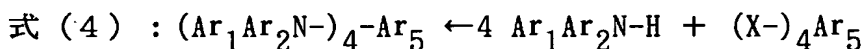
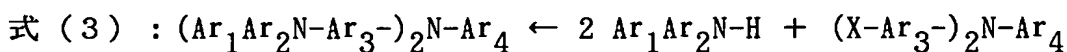
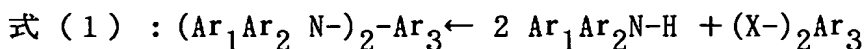
本発明の有機EL材料は、前記第三級アリールアミン化合物からなる。第三級アリールアミン化合物としては、前記式(1)～(4)で表される化合物から選択される化合物や前記式(5)で表される化合物がある。前記式(1)において、 Ar_1 、 Ar_2 は独立に1価のアリール基であるが、いずれか一つが縮合環であることが好ましく、 Ar_3 は2価のアリール基であるが、4,4'-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基等が好ましいものとして挙げられる。前記式(2)において、 Ar_1 、A

r_2 は独立に1価のアリール基であるが、両者が単環であることが好ましく、 Ar_3 は2価のアリール基であるが、4,4'-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基等が好ましいものとして挙げられる。前記式(3)において、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_4 は独立に1価のアリール基であるが、いずれも単環であることが好ましく、 Ar_3 は2価のアリール基であるが、4,4'-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基等が好ましいものとして挙げられる。前記式(4)において、 Ar_1 、 Ar_2 は独立に1価のアリール基であるが、いずれも単環であることが好ましく、 Ar_5 は4価のアリール基であるが、2つのフルオレン環が9-位で結合した2量体等の4価の基が好ましいものとして挙げられる。

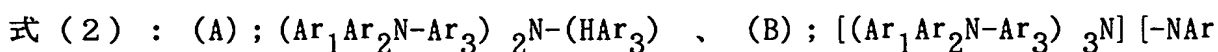
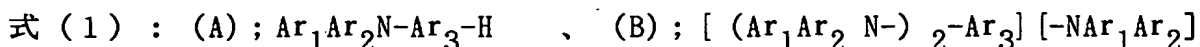
前記式(5)において、 A_1 及び A_2 は独立にジアリールアミノ基を示すが両者が同じであるものが製造上有利である。また、 G は2価のアリール基を示すが、4,4'-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基等が好ましいものとして挙げられる。なお、上記した様に芳香族環にはEL材料としての性能を阻害しない範囲において置換基を有することができる。かかる置換基としてはメチル基、エチル基等の低級アルキル基、ハロ、アルコキシ基等がある。また、アリール基は、第三級窒素と結合する芳香族環の間にメチレン等のアルキレン基、酸素、硫黄等を有することもできる。

【0023】

また、上記式(1)～(4)の化合物の合成法としては、次のような方法がある。



そして、上記式(1)～(5)に対応する化合物(A)及び(B)としては、次のような式で表される化合物が挙げられる。なお、(A)及び(B)は化合物(A)及び(B)を意味する。



$_1\text{Ar}_2]$

式(3): (A); $(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{N}-\text{Ar}_3-)(\text{HAr}_3-)\text{N}-\text{Ar}_4$ 、(B); $[(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{N}-\text{Ar}_3-)_2\text{N}-\text{Ar}_4][-\text{NAr}_1\text{Ar}_2]$

式(4): (A); $(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{N}-)_3-\text{Ar}_5\text{H}$ 、(B); $[(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{N}-)_4-\text{Ar}_5][-\text{NAr}_1\text{Ar}_2]$

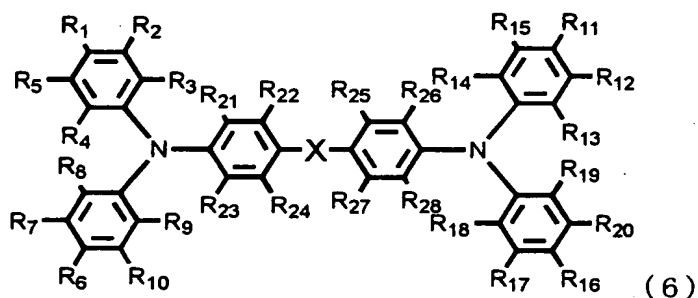
式(5): (A); A_1-GH 、(B); $[\text{A}_1-\text{G}-\text{A}_2][-\text{A}_1]$

(但し、化合物(B)において、右側の $[-\text{NAr}_1\text{Ar}_2]$ 及び $[-\text{A}_1]$ は、左側の $[\]$ にあるいずれかの芳香族基($\text{Ar}_1\sim\text{Ar}_5$ と、 $\text{A}_1\sim\text{A}_2$ とGに含まれる芳香族基)の芳香環構成炭素原子が有する水素と置換することを意味する)

【0024】

第三級アリアルアミン化合物の好ましい例を一般式で表すと、下記式(6)で表される化合物が挙げられる。

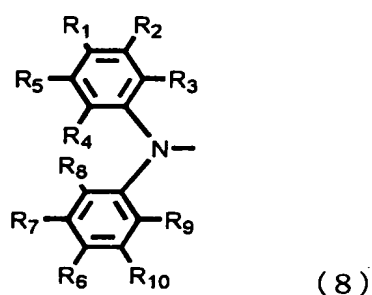
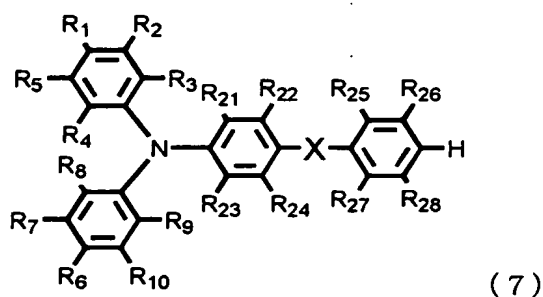
【化1】



【0025】

本発明の第三級アリアルアミン化合物中に不純物として含まれる化合物(A)、(B)を、上記式(6)で表される化合物を基準にして示すと、化合物(A)としては下記式(7)で表される化合物が挙げられ、化合物(B)としては下記式(8)で表される基が上記式(6)で表される化合物の芳香族環に1個置換した化合物が挙げられる。

【化 2】



【0026】

上記式(6)～(8)において、 $R_1 \sim R_{20}$ は夫々独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、モノ又はジ置換アミノ基、単環基又は縮合多環基を表す。また、 $R_1 \sim R_{20}$ は隣接する置換基同士で、シクロアルキル環又はアリール環を形成してもよい。Xは直接結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $>SO_2$ 、 $-SiR_{29}(R_{30})-$ 又は $-NR_{31}-$ を表す。 $R_{21} \sim R_{31}$ はアルキル基、単環基、置換又は未置換の縮合多環基を表す)

【0027】

上記式(6)～(8)のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基等がある。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ステアリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等がある。チオアルコキシ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ペンチル

チオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ステアリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等がある。モノ又はジ置換アミノ基としてはメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジビフェニルアミノ基、ベンジルフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。

【0028】

単環基としては、単環シクロアルキル基、単環アリール基、単環複素環基等がある。

単環シクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオプチル基等の炭素数4～8のシクロアルキル基がある。単環アリール基としてはフェニル基が、単環複素環基としては、チオニル基、チオフェニル基、フラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピルジル基、ピラジル基、ピラジニル基、ピリミジル基、ピリダニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダジアゾリル基等がある。縮合多環基としては、縮合多環アリール基、縮合多環複素環基等がある。縮合多環アリール基としては、ナフチル基、アントラニル基、ベンゾアントラニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、アセナフチル基、アズレニル基、トリフェニレン基等がある。縮合多環複素環基としては、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、カルバゾリニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、ベンゾオキサゾリニル基、ベンゾチアゾリニル基等がある。

【0029】

隣接する置換基同士で環を形成してもよいシクロアルキル環としては、シクロブチル環、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、シクロヘプチル環、シクロオプチル環等がある。隣接する置換基同士で環を形成してもよいアリール環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、アセナフタレン環、ピレン環、ビフェニル環、ターフェニル環、トリフェニレン環等がある。上記の単環基、又は縮合多環基上には置換基として、上記のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、モノ又はジ置換アミノ基、単環基

又は縮合多環基を挙げることができる。

【 0 0 3 0 】

本発明の有機 E L 素子材料の原料となる粗第三級アリールアミン化合物は、前記のような公知の反応で製造することができる。例えば、実施例で示すようなウルマン反応、トリアルキルホスフィン類とパラジウム化合物を触媒として用いる反応等がある。このような反応で得られる収率は約 5 0 ～ 9 0 モル % 程度であり、未反応原料等を蒸留や再結晶、ゲルクロマト精製等の通常の手段で分離除去して得られる粗第三級アリールアミン化合物を更に精製することにより、本発明で使用する第三級アリールアミン化合物とすることができる。

【 0 0 3 1 】

粗第三級アリールアミン化合物の純度は約 9 0 ～ 9 5 % 程度である。これに含まれる化合物(A)及び化合物(B)の含有量は、目的とする第三級アリールアミン化合物の種類、その反応条件や精製条件により異なるが、通常、化合物(A)、(B)いずれも数～ 1 0 % 程度含まれている。通常分離、精製処理で得られる N P B の場合は、化合物(A)の含有量は 1 . 5 ～ 3 wt % 程度、化合物(B)の含有量は 3 ～ 6 wt % 程度の範囲である。

【 0 0 3 2 】

従来は、このような第三級アリールアミン化合物をそのまま製品として、あるいは不十分な精製度のまま有機 E L 素子材料用に使用していたと考えられるが、本発明においてはこれを更に精製して、化合物(A)の含有量を 1 wt % 以下、好ましくは 0 . 5 wt % 以下とする。更に好ましくは実質的に 0 wt % (検出限界以下、0 . 0 1 wt % 以下) とする。

化合物(A)の含有量が 1 wt % を超える範囲では、含有量を減じても緑色の発光寿命はあまり改善されないが、1 wt % 以下とすることで、有機エレクトロルミネッセンス素子寿命試験において緑色初期発光輝度が 1 0 % 減衰する駆動時間が 5 0 時間を越えることができ、実質的に 0 wt % 迄除去することで、同駆動時間が 1 0 0 時間を越えることができる。

【 0 0 3 3 】

同様に化合物(B)の含有量を 2 wt % 以下、好ましくは 1 wt % 以下とする。なお

、化合物(B)は、式(6)中の芳香族環の置換可能な水素を有する位置に、式(8)で表される置換基が置換した複数の化合物が考えられるが、主な化合物(B)は式(6)中の R_1 、 R_6 、 R_{11} 、 R_{16} が式(8)で置換されたものであると推測される。また、化合物(B)の含有量はその合計の含有量と言うものとする。

化合物(B)の含有量が2wt%を超える範囲では、含有量を減じても青色の発光寿命はあまり改善されないが、2wt%以下とすることで、有機エレクトロルミネッセンス素子寿命試験において青色初期発光輝度が10%減衰する駆動時間が50時間を越えることができ、1wt%以下とすることで、同駆動時間が100時間を越えることができる。

請求項6に係る本発明において、初期発光輝度が10%減衰する駆動時間の測定は後記の実施例に従うものとする。また、発光する色によって、減衰する駆動時間が異なるが、いずれかの色について、同駆動時間が100時間を越えることができればよいが、2色以上について、それを満足すればより好ましい。また、化合物(A)及び(B)含有量が、それぞれ1.2wt%及び2.4wt%であるものを標準として、初期発光輝度が10%減衰する駆動時間が1.5倍以上であることも好ましい。この場合も、測定は後記の実施例に従い、いずれかの色について上記を越えることができればよいが、2色以上について、それを満足すればより好ましい。

【0034】

上記のような純度の第三級アリアルアミン化合物(以下、目的化合物ともいう)を得る方法には、再結晶、クロマト分離、蒸留、昇華等の各種の方法が考えられるが、従来の方法では純度が十分に向上しないだけでなく、精製歩留まりが低いので、特殊な減圧蒸留精製又は減圧昇華精製を採用することが有利である。なお、蒸留精製は液化後、気化する化合物に適用され、昇華精製は昇華性を示す化合物に適用されるだけの相違であるので、精製方法の説明の項では、別段のことわりがない限り、蒸留精製は昇華精製を含む意味で使用する。減圧蒸留精製装置としては、捕集部を、化合物(A)、目的化合物及び化合物(B)がそれぞれ離れた位置で凝縮又は凝固(以下、凝縮又は凝固させることを捕集という)するように所定温度に加熱(NPBの場合の温度範囲; 250~350℃、好ましくは280~330℃)し得るものであれば、格別の制限はないが、減圧下で捕集部の温度を

厳密に制御した蒸留精製する方法が有利である。精製装置の好ましい一例を、その概念を示す図 1 により説明する。

【 0 0 3 5 】

図 1 中の加熱部 1、捕集部 2、捕集部 3 を有する本装置は、真空ポンプ 7 により減圧状態となり、供給される熱媒体により加熱又は冷却され、温度調節器 4、5 により独立に制御される。この際の熱媒体による供給熱量を十分とし、温度制御を厳密にすることにより、加熱部 1 及び捕集部 2 の帯域内を所定の温度範囲内に収めることが可能となる。蒸発した目的化合物を含む流れは、化合物(A)が捕集される温度より高く又は十分に高い蒸気圧以上の温度で、目的化合物が捕集される温度より低く保たれた捕集部 2 で製品となる精製目的化合物を捕集し、捕集部 3 で不純物である化合物(A)を多く含む品質の劣る第三級アリールアミン化合物が捕集する。加熱部 1 の温度を化合物(B)の気化温度以下又は十分に低い蒸気圧以下の温度に適当に調節することにより、不純物である化合物(B)を多く含む品質の劣る第三級アリールアミン化合物は同部分に残すことができる。更に、捕集部 3 に析出しない揮発性不純物は冷却トラップ 6 で捕集される。加熱手段としては、上記加熱部や捕集部等の部位毎の温度制御が応答性良く、かつ精密に可能なものであれば、熱媒体による間接加熱の他、どのような手段でも採用することができる。

【 0 0 3 6 】

このように、本発明では図 1 に示す装置を用いて、分子量の違いに起因する沸点差を利用した精製により、化合物(A)及び(B)を効果的に目的化合物から分離することができ、これらの不純物含有量を 1 wt% 以下に減じることができる。好ましい減圧度は 1 0 Torr 以下であり、更に好ましくは 1 Torr 以下である。加熱部の温度は目的の化合物である第三級アリールアミン化合物の上記の減圧度における気化温度以上であり、(NPB の場合では 3 0 0 ~ 4 0 0 °C 程度、好ましくは 3 4 0 ~ 3 9 0 °C)、捕集部の温度は沸点から 5 0 °C 以下 (NPB の場合では 2 5 0 ~ 3 5 0 °C、好ましくは 2 8 0 ~ 3 3 0 °C) である。

【 0 0 3 7 】

本発明の精製 3 級アリールジアミンからなる有機 E L 素子材料は、有機 E L 素

子に使用されるが、好ましくは、正孔輸送層中に使用される。

【 0 0 3 8 】

有機EL素子の構成については、一対の電極の間に有機発光層を必須構成層として介在させているものであれば制限はなく、例えば一対の電極の間に有機発光層と正孔注入層、電子注入層とを介在させているものを好ましく挙げることができる。このようなもののより好ましい具体例をその概念を示す図2により説明する。

図2は層構造を示す有機EL素子の概念図であり、ガラス基板21／陽極22／正孔注入層23／正孔輸送層24／発光層25／電子輸送層26／電子注入層27／陰極28からなる素子であり、本発明の第三級アリールアミン化合物は正孔輸送層等に用いる。

【 0 0 3 9 】

この他にも、次のような層構造がありうる。

- ・陽極／有機発光層／陰極、
- ・陽極／正孔注入層／有機発光層／陰極、
- ・陽極／有機発光層／電子注入層／陰極、
- ・陽極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極

更に、必要に応じて光吸収性拡散層等を介在させることもできる。

本発明の第三級アリールアミン化合物が用いられる層に制限はなく、正孔注入層、有機発光層、電子輸送層、電子注入層にも用いることができる。

【 0 0 4 0 】

発光層、正孔注入層及び電子注入層は蒸着法、スピンコート法、キャスト法等により形成してその膜厚は10～1000nmが好ましく、より好ましくは20～200nmである。

基板は、ソーダガラス、無蛍光ガラス、リン酸系ガラス、珪酸系ガラス等のガラス板、石英、アクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコーン系樹脂等のプラスチック板及びプラスチックフィルム、アルミナ等の金属板及び金属ホイル等が用いられる。

【 0 0 4 1 】

陽極材料としては、仕事関数の大きい金属、合金、電気伝導性化合物やこれらの混合物などが用いられる。具体例としては、金などの金属、CuI、インジウムチンオキサイド (ITO)、 SnO_2 、ZnOなどが挙げられる。また、陰極材料としては、仕事関数の小さい金属、合金、電気伝導性化合物やこれらの混合物などが用いられる。具体例としては、Na、Na-K合金、Mg、Li、Mg-Ag合金、Al-Li合金、In、希土類金属などが挙げられる。

そして、上記電極の少なくとも一方が光を取り出すため透明又は半透明であることが必要であり、光を取り出す側の透過率を10%より高くすることがよい。また、電極としてのシートの抵抗は $100\Omega/\square$ 以下が好ましい。

【0042】

有機発光層の材料としては本発明の化合物以外にテトラフェニルブタジエン等の芳香族化合物、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体、シクロペンタジエン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジオール誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ペリレン誘導体、クマリン化合物、希土類錯体、ジスチリルピラジン誘導体、p-フェニレン化合物、チアジアゾロピリジン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ナフチリジン誘導体等の公知の材料等が用いられる。

【0043】

また、正孔注入層に用いられる材料としては、トリアゾール化合物、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、ブタジエン化合物、ポリスチレン誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルメタン誘導体及びテトラフェニルベンジジン誘導体等を使用することができる。特に好ましくは、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物である。

【0044】

電子注入層に用いられる電子輸送能を有する電子注入化合物としては本発明の化合物の他に、ニトロ置換フルオレン誘導チオピランジオキサイド誘導体及びジ

フェノキノン誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、アントラキノジメタン誘導体、フルオロニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリノン誘導体、キノリン錯体誘導体等の化合物を使用することができる。

なお、上記有機化合物層を構成する発光層、正孔注入層、電子注入層等の耐熱性を改善するために各層を構成する有機化合物に重合性置換基を導入し、製膜前、製膜中あるいは製膜後に高分子化させてもよい。

【0045】

上記素子において、本発明の有機EL材料を正孔輸送材料に使用することにより、輝度や耐久性において、従来のものより飛躍的に優れたEL素子を得ることができるということが見出された。なお、本発明において、化合物(A)、(B)の含有量はHPLC及びUV検出器により測定可能である。254 nmでのピーク面積比と重量比との間には、一定の関係が認められるので、本発明でいう化合物(A)、(B)の含有量wt%は、前記ピーク面積%から容易に算出可能である。

【0046】

第三級アリールアミン化合物に含まれる多種類の不純物の中で、前記化合物(A)と化合物(B)が耐久性に悪影響を及ぼすし、特に、化合物(A)は緑色発光耐久性に、化合物(B)は青色発光耐久性に悪影響を及ぼす理由は、素子中のNPB薄膜層（正孔輸送層）の構造や他の隣接層との界面状態の変化の促進にあると想定されるが、詳細は不明である。

【0047】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき、更に詳細に説明する。なお、特にことわりのない限り%は、wt%である。

合成例 1

冷却管、温度計を装着した300cc三口フラスコに、4,4'-ジヨードビフェニル14.6 g、1-ナフチル-フェニルアミン19.7 g、ニトロベンゼン150 g、及び炭酸カリウム39.8 g、ヨウ化銅 (I) 3.4 gを投入し、窒素気流下環流温度まで加熱し、15時間加熱撹拌を行った。反応終了後、トルエン200 gで希釈、不溶分を濾別し

たものを減圧蒸留により溶媒を除去した。

残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、第三級アリールアミン化合物 (NPB) 10.0 g を得た。このNPBをHPLCで分析した結果、NPB ; 84%、化合物(A) ; 4%、化合物(B) ; 7%であった。

【 0 0 4 8 】

合成例 2

50ccナス型フラスコに酢酸パラジウム0.02 g、トリターシャリーブチルホスフィン0.06 g をオルソキシレン10 g 中、80℃で15分間加熱反応させた触媒液を調製する。

冷却管、温度計を装着した300cc三口フラスコに、4,4'-ジヨードビフェニル3.1 g、1-ナフチル-フェニルアミン5.0 g、ターシャリーブトキシナトリウム2.2 g、及びオルソキシレン100 g を投入し、窒素気流下80℃まで加熱した。本溶液中に、先に調製した触媒液を注入、その後温度を120℃とし、引き続く2時間加熱撹拌した。

反応終了後、反応液を冷却、オルソキシレン200 g で希釈して分液ロートに移し、飽和食塩水を加えて有機層を洗浄した。油水分離後、得られた有機層を無水硫酸ソーダを用いて乾燥し、濃縮を行った。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、第三級アリールアミン化合物 (NPB) 2.9 g を得た。このNPBをHPLCで分析した結果、NPB ; 80%、化合物A ; 2%、化合物B ; 15%であった。

【 0 0 4 9 】

精製例 1

合成例 1 で示したのと同様の方法で調製したHPLC純度84%のNPB10.0 g を図 1 に示す精製装置を用いて精製を行った。加熱部 1、捕集部 2 は、供給される熱媒体により加熱又は冷却され、独立して制御される。

真空ポンプ 7 により系内を0.1Torrに減圧し、加熱部温度を330℃、捕集部 2 の温度を300℃、熱媒体の入り口温度と出口温度の差を2℃以内に保持し、3時間昇温させ、NPBを捕集部 2 のガラス内壁に捕集した。この精製装置の金属製外筒は直径約6cm、長さ100cmであり、捕集部 2 に捕集されたNPBは5.6 g、HPLC純度99%、化合物(A)、(B)の含量はともに0.5%以下であった。

【 0 0 5 0 】

精製例 2

合成例 2 で示したのと同様の方法で調製した HPLC 純度 80% の NPB 10.0 g を精製例 1 で示したのと同様の精製装置を用いて精製を行った。

真空ポンプ 7 により系内を 0.5 Torr に減圧し、加熱部温度を 380℃、捕集部 2 の温度を 280℃、熱媒体の入り口温度と出口温度の差を 2℃ 以内に保持し、3 時間昇温させ、NPB を捕集部 2 の内壁に捕集した。捕集部 2 に捕集された NPB は 3.6 g、HPLC 純度 99%、化合物 A、B の含量はともに 0.5% 以下であった。

【 0 0 5 1 】

精製比較例 1

合成例 1 で示したのと同様の方法で調製した HPLC 純度 84% の NPB 2.0 g を図 2 に示すガラス製外筒とガラス製内筒により構成される昇華精製装置を用いて精製を行った。捕集部 10 は、供給される窒素ガスにより冷却される。

真空ポンプ 13 により系内を 2.0 Torr に減圧し、加熱部温度を 390℃ として、NPB を捕集部 2 のガラス内壁に捕集した。捕集部 10 に捕集された NPB は 1.4 g、HPLC 純度は 93%、化合物 (A) の含量は 3%、化合物 (B) の含量は 3% であった。

【 0 0 5 2 】

化合物 (A) の同定

化合物 (A) を単離し、 ^1H -NMR、及び FD-MS による分析を行った。結果を以下に示す。

^1H -NMR : (400MHz: CDCl_3 : 27℃) δ 6.96, dd, 1H ($J=7.3\text{Hz}$): 7.08, dd, 4H ($J=8.5, 7.8\text{Hz}$): 7.21~7.35, m, 3H : 7.36~7.55, m, 10H: 7.78, d, 1H ($J=8.3\text{Hz}$): 7.89, d, 1H ($J=8.1\text{Hz}$): 7.96, d, 1H ($J=8.5\text{Hz}$)

MS : m/z 371 (M^+)

この結果、不純物 A は上記式 (7) に示される構造を有することが確認された。

【 0 0 5 3 】

化合物 (B) の同定

合成例 1、2 に示した NPB 中の不純物について下記の条件により LC-MS による分

析を行った結果、液体クロマトグラフィーの保持時間約 1 3 分にNPB (m/z 588)、約 1 0 分に化合物A (m/z 371) が観測され、更に保持時間約 1 9 分、2 1 分に 2 つのピークが観測された。これらのピークはともに m/z 805 (M^+) であった。

LC-MS条件

カラム; 東ソー TSK-GEL ODS-80TS ϕ 4.6×250mm

移動層; アセトニトリル 1 0 0 %、1 ml/分

マトリックス; ニトロベンジルアルコール 1 % (アセトニトリル溶液)、0.25ml/分

この結果、化合物(B)は主に 2 種類の化合物B'、B''からなる上記式 (8) に示される置換基が式 (6) で表される化合物の芳香族環に一つ置換した化合物であることが確認された。なお、式 (6) 及び (8) の置換基は式 (6) の化合物が NPB であることから、容易に理解される。

【0 0 5 4】

図 1 に示した装置の加熱部及び捕集部の温度を変化させ、不純物組成の異なるサンプル 1～7 を調製した。調製したサンプルのHPLC分析結果 (単位: wt%) を表 1 示す。また、このサンプル 1～7 を用いて有機EL素子を作製し、その性能評価を行った。

【0 0 5 5】

【表 1】

	NPB	化合物(A)	化合物(B)
サンプル 1	1 0 0	0	0
サンプル 2	9 9 . 4	0 . 5	0
サンプル 3	9 9 . 3	0	0 . 7
サンプル 4	9 8 . 0	0 . 4	1 . 5
サンプル 5	9 6 . 3	0 . 5	3 . 1
サンプル 6	9 6 . 2	1 . 1	2 . 5
サンプル 7	9 5 . 8	1 . 5	2 . 5

【0 0 5 6】

実施例 1

厚さ 2 0 0 nm の ITO 透明電極を有するガラス基板を、市販の中性洗剤、純水、アセトンを用いて超音波処理した後、エタノール蒸気洗浄をし、さらに UV / オゾン洗浄を行った。

このガラス基板上に、正孔注入層として銅フタロシアニンを真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下、蒸着速度 0.3 nm / 秒で 5 0 nm の厚さに形成した後、正孔輸送層としてサンプル 1 を真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下、蒸着速度 0.3 nm / 秒で 5 0 nm の厚さに形成した。

次に、形成した正孔輸送層上に発光層としてトリス（8-キノリノラート）アルミニウムを真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下、蒸着速度 0.3 nm / 秒で 5 0 nm の厚さに形成した。

次に、発光層上に電子注入層として弗化リチウムを真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下、蒸着速度 0.05 nm / 秒で 0.1 nm の厚さに形成した。

更に、陰極としてアルミニウムを真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下で 1 0 0 nm の厚さに蒸着した。このときのアルミニウムの蒸着速度は、1.0 nm / 秒であった。

このようにして作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下、1 0 mA / cm² の定電流密度で連続駆動させた。初期は 5.0 V、輝度 3 5 0 cd / m² の緑色の発光が確認され、この輝度が 1 0 % 減衰するのに 1 0 5 時間を、2 0 % 減衰するのに 2 9 0 時間を要した。

【 0 0 5 7 】

実施例 2 ～ 5

実施例 1 と同様にして、サンプル 2 ～ 5 を正孔輸送材料として有機 EL 素子を作製し、輝度が 2 0 % 減衰するのに要した時間を測定した。

比較例 1、2

実施例 1 と同様にして、サンプル 6、7 を正孔輸送材料として有機 EL 素子を作製し、輝度が 1 0 % 及び 2 0 % 減衰するのに要した時間を測定した。

これらの結果をまとめて表 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

【表 2】

	サン プル	10%減衰時間 (時間)	相対比	20%減衰時間 (時間)	相対比
実施例 1	1	105	2.3	290	2.6
実施例 2	2	65	1.4	200	1.8
実施例 3	3	105	2.3	290	2.6
実施例 4	4	70	1.6	210	1.9
実施例 5	5	60	1.3	180	1.6
比較例 1	6	45	1.0	110	1.0
比較例 2	7	45	1.0	110	1.0

【0059】

表 2 から、不純物の化合物(A)含有量と緑色発光の減衰とが強い関係を有しており、不純物 B はあまり影響を及ぼさないことが、更には、化合物(A)含有量が 1 wt% 以下の範囲において、含有量の減少と伴に緑色発光減衰率が著しく改善されることが伺える。また、発光強度 10 % 減衰時間が 50 時間を越えるためには化合物(A)の含有量を 1 wt% 以下にする必要があることが判る。

【0060】

実施例 6

厚さ 200 nm の ITO 透明電極を有するガラス基板を、市販の中性洗剤、純水、アセトンを用いて超音波処理した後、エタノール蒸気洗浄をし、さらに UV / オゾン洗浄を行った。

このガラス基板上に、正孔注入層として銅フタロシアニンを真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下、蒸着速度 0.3 nm / 秒で 50 nm の厚さに形成した後、正孔輸送層としてサンプル 1 を真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下、蒸着速度 0.3 nm / 秒で 50 nm の厚さに形成した。

次に形成した正孔輸送層上に発光層として出光興産社製の IDE-120 を真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下、蒸着速度 0.3 nm / 秒で 30 nm の厚さに形成した。

次に、形成した発光層上に電子輸送層としてトリス（8-キノリノラート）ア

ルミニウムを真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下、蒸着速度 0.3 nm/秒 で 20 nm の厚さに形成した。

次に、電子輸送層上に電子注入層として弗化リチウムを真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下、蒸着速度 0.05 nm/秒 で 0.1 nm の厚さに形成した。

更に、陰極としてアルミニウムを真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下で 100 nm の厚さに蒸着した。このときのアルミニウムの蒸着速度は、 1.0 nm/秒 であった。

このようにして作製した有機EL素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下、 10 mA/cm^2 の定電流密度で連続駆動させた。初期は 5.5 V 、輝度 360 cd/m^2 の青色の発光が確認され、この輝度が 10% 減衰するのに 200 時間を要した。

【0061】

実施例 7～10

実施例 6 のサンプル 1 をサンプル 2～5 とした以外は全て同様にして有機EL素子を作製し、輝度が 10% 減衰するのに要した時間を測定した。

比較例 3～4

実施例 6 のサンプル 1 をサンプル 6～7 とした以外は全て同様にして有機EL素子を作製し、輝度が 10% 減衰するのに要した時間を測定した。

それらの結果をまとめて表 3 に示す。

【0062】

【表 3】

	サンプル	10%減衰時間 (時間)	相対比
実施例 6	1	200	4.0
実施例 7	2	200	4.0
実施例 8	3	120	2.4
実施例 9	4	80	1.6
実施例 10	5	50	1.0
比較例 3	6	50	1.0
比較例 4	7	50	1.0

【0063】

表 3 から、不純物の化合物 (B) 含有量と青色発光の減衰とが強い関係を有しており、不純物 (A) はあまり影響を及ぼさないことが、更には、化合物 (B) 含有量が 2 wt% 以下の範囲において、含有量の減少と伴に青色発光減衰率が著しく改善されることが判った。また、青色発光強度 10 % 減衰時間が 50 時間を超えるためには化合物 (B) の含有量を 2 wt% 以下とする必要があることが判る。

【 0 0 6 4 】

実施例 1 1

第三級アリールアミン化合物として TPD を用いた。この場合の化合物 (A) は TPD から一つの N, N-フェニルトリルアミノ基がとれた化合物であり、化合物 (B) は TPD に一つの N, N-フェニルトリルアミノ基が置換した化合物である。実施例 1 と同様にして、化合物 (A) ; 0.4 %、化合物 (B) ; 0.3 %、を含有する TPD を正孔輸送材料とした有機 EL 素子を作製し、乾燥雰囲気下、 10 mA/cm^2 の定電流密度で連続駆動させた。初期は 5.2 V、輝度 340 cd/m^2 の緑色の発光が確認され、この輝度が 10 % 減衰するのに 8 時間を要した。

【 0 0 6 5 】

比較例 5

実施例 1 1 において、化合物 (A) ; 1.2 %、化合物 (B) ; 2.7 %、を含有する TPD を正孔輸送材料に変えた以外は全く同様にして有機 EL 素子を作製し、乾燥雰囲気下、 10 mA/cm^2 の定電流密度で連続駆動させた。この有機 EL 素子の輝度が 10 % 減衰するのに 3 時間を要した。

【 0 0 6 6 】

実施例 1 2

実施例 6 と同様にして、化合物 (A) ; 0.4 %、化合物 (B) ; 0.3 %、を含有する TPD を正孔輸送材料とした有機 EL 素子を作製し、乾燥雰囲気下、 10 mA/cm^2 の定電流密度で連続駆動させた。初期は 5.8 V、輝度 350 cd/m^2 の青色の発光が確認され、この輝度が 10 % 減衰するのに 14 時間を要した。

【 0 0 6 7 】

比較例 6

実施例 1 2 において、化合物 (A) ; 1.2 %、化合物 (B) ; 2.7 %、を含有す

るTPDを正孔輸送材料に変えた以外は全く同様にして有機EL素子を作製し、乾燥雰囲気下、 10 mA/cm^2 の定電流密度で連続駆動させた。この有機EL素子の輝度が10%減衰するのに7時間を要した。

【0068】

なお、不純物の化合物(A)及び(B)共に含まない実施例1及び実施例6においては、緑色発光と青色発光の10%減衰時間がそれぞれ105時間と200時間となっており、色によって発光減衰率に差があることが判るが、有機EL素子の実用上、素子寿命の色による差が問題となる場合は、化合物(A)又は(B)を積極的に残す、あるいは一旦除去した後、添加することによって、色による発光減衰率の差を一定範囲内に調整することも可能となる。

【0069】

【発明の効果】

本発明の材料を使用することにより、長時間の駆動による発光強度の劣化が少なく、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の精製方法を実施するための装置の一例を示す断面図である。

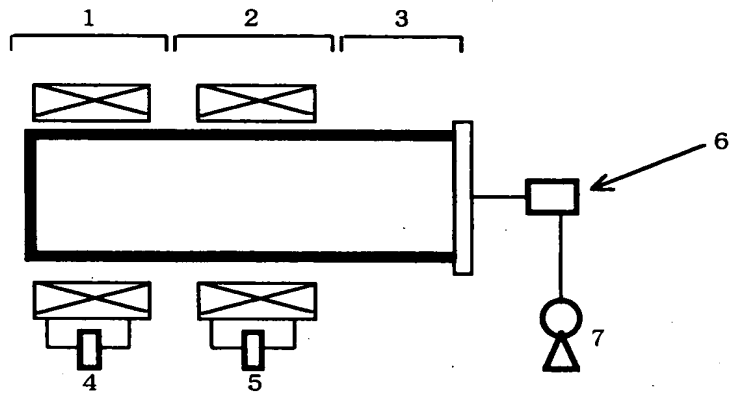
【図2】本発明の有機EL素子の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

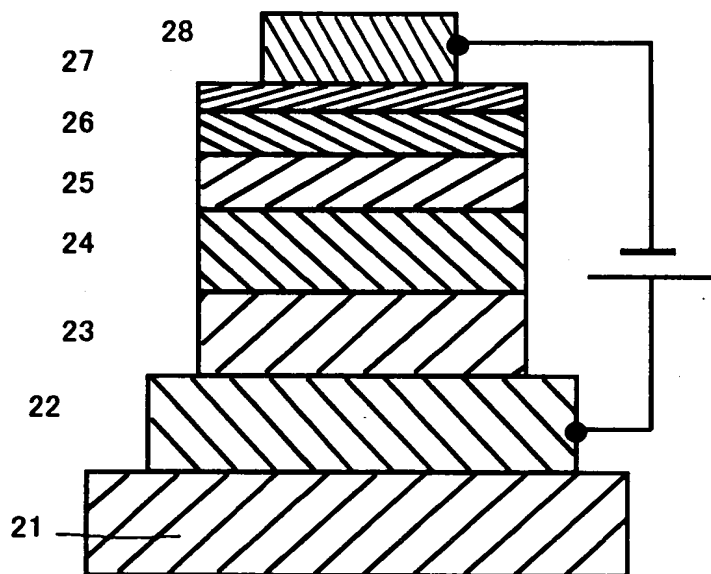
- 1：加熱部
- 2、3：捕集部
- 4、5：温度調節器
- 7：真空ポンプ
- 22：陽極
- 23：正孔注入層
- 24：正孔輸送層
- 25：発光層
- 26：電子輸送層
- 27：電子注入層
- 28：陰極

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐久性に優れる有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）及びそれに使用される材料の製法を提供する。

【解決手段】 トリアリールアミンを形成する窒素原子を2～4個有する第三級アリールアミン化合物からなる有機EL素子材料において、不純物として、該第三級アリールアミン化合物よりトリアリールアミンを形成する窒素原子が1つ少ない化合物（A）又はジアリールアミノ基を形成する窒素原子が1つ多い化合物（B）を含み、且つ、その含有量が、化合物（A）が1wt%以下又は化合物（B）は2wt%以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。第三級アリールアミン化合物としては、 $(Ar_1Ar_2N-)_2-Ar_3$ 、 $(Ar_1Ar_2N-Ar_3-)_3-N$ 、 $(Ar_1Ar_2N-Ar_3-)_2-N-Ar_4$ 、 $(Ar_1Ar_2N-)_4-Ar_5$ （但し、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_4 は独立に1価のアリール基、 Ar_3 は独立に2価のアリール基、 Ar_5 は4価のアリール基を示す）で表される化合物から選択されるものがある。本発明の有機EL素子材料は正孔輸送層24等を使用される。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006644]

1. 変更年月日	1999年 8月17日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区西五反田七丁目21番11号
氏 名	新日鐵化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000221926]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 山形県天童市大字久野本字日光1105番地

氏 名 東北パイオニア株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005016]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都目黒区目黒1丁目4番1号
氏 名	パイオニア株式会社